

University of Groningen

Phase transitions in nickel and copper selenides and tellurides

Stevens, Albert Leendert Nicolaas

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1969

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Stevens, A. L. N. (1969). *Phase transitions in nickel and copper selenides and tellurides*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Summary

This thesis describes an investigation of phase transitions in metal-rich selenides and tellurides of nickel and copper and in related ternary phases. Mainly differential thermal analysis and X-ray diffraction at continuously varying temperature were used as experimental techniques (chapter 1).

In the Ni-Se system, the phases Ni_6Se_5 (stable between 450 and 650 °C) and Ni_3Se_2 were studied. Ni_3Se_2 was found to have a rhombohedral low-temperature form with a narrow homogeneity range and a face-centred cubic high-temperature form with a broad range. On cooling, a metastable tetragonal body-centred form was found (chapter 2).

In the Ni-Te system the phases $\text{Ni}_{2.60}\text{Te}_2$ (Ni_4Te_3) and $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$ were investigated. $\text{Ni}_{2.60}\text{Te}_2$ is orthorhombic below 720 °C and hexagonal up to the disproportionation point at 820 °C. $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$ occurs in a face-centred cubic form at higher temperatures; on cooling a tetragonal phase (of defective Cu_2Sb type) is found with random occupation of part of the metal positions; subsequently a closely related orthorhombic structure with partial (probably modulated) ordering of the metal atoms is formed and finally completely ordered superstructures are observed (chapter 3).

The phase transitions in Ni_3Se_2 and $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$ are also reflected in their electrical conductivities which are of metallic type (sec. 6.1).

The order-disorder transformations in $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$ and $\text{Cu}_{3-x}\text{Te}_2$ (Cu_2Sb -derived types), which are of second-order character, were analysed by applying Landau's theory of second-order phase transitions (chapter 9).

The temperatures of transitions in most nickel selenides and tellurides are depressed by partial substitution of tellurium for selenium or selenium for tellurium. In Ni_3Se_2 and $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$ partial substitution of iron for nickel has essentially the same effect (chapters 2 and 3). The thermodynamics of these phenomena are treated in chapter 8; the influence of phase transitions on the stability of neighbouring phases is also discussed.

In the Ni-Fe-Te system a new phase of composition $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Te}_2$ with a rhombohedral structure was found (sec. 3.3). The distribution of nickel and iron atoms over several positions in mixed nickel-iron tellurides was investigated by means of Mössbauer spectroscopy (sec. 6.3).

The following phases were found in the Cu-Se system: CuSe_2 , CuSe , Cu_3Se_2 , $\alpha\text{-Cu}_3\text{Se}$ (which turned out to be orthorhombic) and a face-centred cubic high-temperature phase Cu_{2-x}Se with a broad homogeneity range. Several new phases were found in the ternary Cu-Se-Te system (chapter 4).

An f.c.c. high-temperature phase Cu_{2-x}Te also exists in the Cu-Te system. This phase has a very broad homogeneity range ($0 \leq x \leq 0.65$). Several hexagonal and orthorhombic low-temperature phases were found in the composition range Cu_2Te - $\text{Cu}_{1.7}\text{Te}$. $\text{Cu}_{3-x}\text{Te}_2$ ($0 \leq x < 0.26$) has a tetragonal

form of the (deficient) Cu_2Sb type and a closely related orthorhombic form (cf. $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$) at still lower temperatures. The orthorhombic phase CuTe disproportionates at 340°C (chapter 5).

A phase of approximate composition $\text{Cu}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Te}_2$ was found in the Cu-Ni-Te system. The structure proposed for this phase has cubic symmetry. The compound Cu_2MnTe_2 is rhombohedral at room temperature; above 420°C a face-centred cubic structure was found (chapter 5) which is completely analogous to those of the high-temperature forms of $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Se}_2$, $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$, Cu_{2-x}Se and Cu_{2-x}Te . The disordered distributions of the metal atoms over several positions in the f.c.c. chalcogen lattices were determined. The structural relationships with low-temperature forms with (partly) ordered distributions of the metal atoms are discussed in chapter 7.

The stereochemistry of copper chalcogenides is very complex: generally the copper atoms occupy tetrahedral holes of the chalcogen lattice, but the atoms are not located in the centres of the surrounding tetrahedron.

As a possible explanation for this phenomenon *d-s* mixing in Cu^+ ions is proposed (sec. 7.3).

Samenvatting

Dit proefschrift beschrijft een onderzoek van fase-overgangen in metaalrijke seleniden en telluriden van nikkel en koper alsook in verwante ternaire fasen. Als experimentele methoden worden vooral differentieel thermische analyse en röntgendiffractie bij continu variërende temperatuur toegepast (hoofdstuk 1).

In het systeem Ni-Se werden de verbindingen Ni_6Se_5 (stabiel tussen 450 en 650 °C) en Ni_3Se_2 onderzocht. Ni_3Se_2 komt voor in een rhomboëdrische lage-temperatuurvorm met een nauw homogeniteitsgebied en een vlakkengecenterde kubische hoge-temperatuurvorm met een breed homogeniteitsgebied. Bij afkoelen werd ook een metastabiele tetragonaal-lichaamsgecenterde modificatie gevonden (hoofdstuk 2).

In het systeem Ni-Te werden de fasen $\text{Ni}_{2.60}\text{Te}_2$ (Ni_4Te_3) en $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$ onderzocht. Eerstgenoemde fase is orthorhombisch beneden 720 °C en hexagonaal tot het ontledingspunt van 820 °C. $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$ is kubisch-vlakkengecenterd bij hoge temperatuur: bij afkoelen ontstaat eerst een tetragonale structuur (deficiënt Cu_3Sb -type) met wanorde in de bezetting van een gedeelte der metaalposities, daarna een nauw verwante orthorhombische structuur met partiële (waarschijnlijk gemoduleerde) ordening der metaalatonen, tenslotte volledig geordende superstructuren (hoofdstuk 3). De verschillende structuurovergangen van Ni_3Se_2 en $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$ hebben ook invloed op het elektrisch geleidingsvermogen van deze (metallieke) verbindingen (par. 6.1).

De orde-wanorde overgangen bij $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$ en $\text{Cu}_{3-x}\text{Te}_2$ (van het Cu_3Sb -type afgeleide structuren), die (bijna) van de tweede orde zijn, worden geanalyseerd met behulp van Landau's theorie van tweede-orde fase-overgangen (hoofdstuk 9).

De temperaturen van de meeste structuurovergangen bij nikkel-seleniden en -telluriden worden door partiële substituties van selenium door tellurium resp. tellurium door selenium verlaagd. Bij Ni_3Se_2 en $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$ heeft partiële vervanging van nikkel door ijzer hetzelfde effect (hoofdstukken 2 en 3). De thermodynamica van deze verschijnselen wordt in hoofdstuk 8 behandeld; ook de invloed van structuurovergangen op de stabiliteit van naburige fasen wordt hier besproken.

In het systeem Ni-Fe-Te werd een verbinding $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Te}_2$ met rhomboëdrische structuur gevonden (par. 3.3). De verdeling van nikkel en ijzer over verschillende posities in nikkel-ijzer-telluriden werd onderzocht door middel van Mössbauer spectroscopie (par. 6.3).

In het systeem Cu-Se treden als lage-temperatuurfasen op: CuSe_2 , CuSe , Cu_3Se , $x\text{-Cu}_2\text{Se}$ (dat orthorhombisch bleek te zijn), en bij hogere temperatuur een kubisch-vlakkengecenterde fase Cu_{2-x}Se met een breed homogeniteitsgebied. Verschillende nieuwe verbindingen werden gevonden in het systeem Cu-Se-Te (hoofdstuk 4). Ook in het systeem Cu-Te treedt een kubisch-vlakken-

gecentreerde hoge-temperatuurfase Cu_{2-x}Te met een zeer breed homogeniteitsgebied op ($0 \leq x \leq 0.65$). Bij lagere temperaturen worden in het gebied Cu_2Te - $\text{Cu}_{1.7}\text{Te}$ diverse hexagonale en orthorhombische fasen gevonden. In het gebied $\text{Cu}_{1.5}\text{Te}$ - $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$ ($= \text{Cu}_{3-x}\text{Te}_2$) vinden we een tetragonale fase van het deficiënte Cu_2Sb -type en bij nog lagere temperatuur een orthorhombische fase met nauw homogeniteitsgebied (analoog als bij $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$). De orthorhombische verbinding CuTe ontleeft bij 340°C (hoofdstuk 5).

In het systeem Cu-Ni-Te werd een verbinding $\text{Cu}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Te}_2$ gevonden waarvoor een structuur wordt voorgesteld. De verbinding Cu_2MnTe_2 is rhomboedrisch bij kamertemperatuur; boven 420°C wordt een kubisch-vlakkengecentreerde structuur gevonden (hoofdstuk 5), geheel analoog aan die van de hoge-temperatuurvormen van $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Se}_2$, $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$, Cu_{2-x}Se en Cu_{2-x}Te . De wanordelijke verdeling der metaalatomen over verschillende posities in het f.c.c. rooster van het chalcogeen werd bepaald. Het verband met de structuren van diverse lage-temperatuurvormen met (gedeeltelijk) geordende verdelingen der metaalatomen wordt besproken in hoofdstuk 7.

De stereochemie van koperchalcogeniden is gecompliceerd: koperatomen bevinden zich gewoonlijk in tetraëderholten van de chalcogeenpakking, doch niet in het midden van deze holten. Als mogelijke oorzaak van dit verschijnsel wordt *d-s* menging bij Cu^+ -ionen voorgesteld (par. 7.3).

2403
969